

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-160400

(43)Date of publication of application : 10.12.1981

(51)Int.Cl. C30B 29/38
C30B 19/00
// H01L 21/208

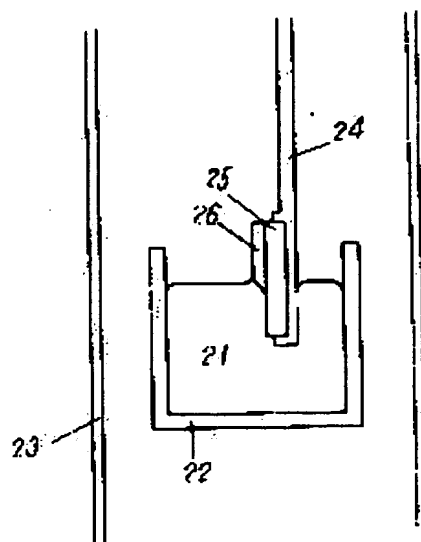
(21)Application number : 55-060161 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1980 (72)Inventor : OKI YOSHIMASA

(54) GROWING METHOD FOR GALLIUM NITRIDE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To form an epitaxially grown uniform layer on the whole surface of a substrate pulled up from a mixed melt of bismuth and gallium by reacting gallium with ammonia on the free interface of the melt.

CONSTITUTION: The interior of a reaction tube 23 is filled with an atmosphere of an inert gas such as N₂, and a quartz crucible 22 holding a mixed melt 21 of bismuth and gallium is set in the tube 23. A substrate 25 is then immersed in the melt 21, and after heating the whole tube 23 to a high temp., ammonia is added to the atmospheric gas. This state is kept for about 10min, and the substrate is pulled up at about 0.5mm/min rate to obtain a gallium nitride crystal having about 10μm thickness on the substrate surface.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

R1

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—160400

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月10日

C 30 B 29/38

6703—4G

19/00

6703—4G

// H 01 L 21/208

7739—5F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 窒化ガリウムの成長方法

川崎市多摩区生田4896番地松下
技研株式会社内

⑮ 特 願 昭55—60161

⑯ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)5月6日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発 明 者 大木芳正

⑲ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

窒化ガリウムの成長方法

2、特許請求の範囲

ビスマスとガリウムの混合液に高温でアンモニアを反応させ、基板上に窒化ガリウムをエピタキシャル成長させる方法において、基板を前記混合液自由表面近傍に浸漬し、徐々に引上げながら窒化ガリウムエピタキシャル層を基板表面に成長させることを特徴とする窒化ガリウムの成長方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、青色発光素子用材料として有望視されている窒化ガリウム (GaN) 結晶の成長方法に関するものである。

GaN は、それ自体の半型単結晶インゴットは得られていない。そのため、実用的には、サファイアやスピネルを基板とし、その上にエピタキシャル法によって作成した結晶を用いることが行なわれている。このとき、エピタキシャル成長の方法としては、多くは Ga/HCl/NH₃ を用いた気相

成長法が用いられており、一応の水準に達しているといえる。しかしこのような気相成長法においては、HCl のような腐蝕性の強いガスを用いるため、設備が大がかりとなりかつその保守に多くの手間がかかる。また多量の反応副生成物が生じ、反応系を汚すことになり、この処理も面倒な作業である。

他方、ビスマス—ガリウム溶媒を用い NH₃ ガス流中で、温度勾配を利用した液相からのエピタキシャル成長の方法も報告されている。この方法は、第 1 図に示すように、ビスマス—ガリウム溶媒 1 を入れたるつぼ 2 の中にサファイアなどの基板 3 を置く。このるつぼ 2 に 1000℃ 以上で同図右に示すように温度勾配を与える。この状態で、NH₃ を供給すると、溶媒 1 の表面で NH₃ が反応し、N 原子が溶媒中を温度勾配によつて拡散し、基板 3 の表面に GaN 結晶 4 がエピタキシャル成長する。この方法では、結晶成長速度が最大でも数 μm/hr と極めて小さく、実用的な素子作成のための結晶法とはなり得ない。

本発明は、装置的に気相成長より扱いやすい液相成長法において、上記欠点を改善したエピタキシャル成長法を与えるものである。

本発明は、溶液自由表面近傍での反応を積極的に利用するものであり、かつ大きい面積のエピタキシャル成長をも可能とするものである。すなわち、BiとGaの混合液を用い、これに基板を浸し、約1100℃の温度に加熱し、雰囲気中に NH_3 を流しながら基板を徐々に引き上げる。このようにすることにより、溶液自由界面でGaと NH_3 が反応してGa₂Nが基板表面にエピタキシャル成長する。基板を徐々に引き上げることににより、基板表面全体にわたって均一なエピタキシャル成長層を得ることができる。

この方法によれば、Ga₂N結晶は常に一定の条件のもとで成長させることができる。気相成長の場合では、GaCl₃と NH_3 の混合のされ方、反応ガスの流れ方などで一枚のウェハ内でも結晶性のばらつきが大きいのにに対し、この方法によれば、均一な成長が可能となる。また装置を大形化すれ

ば連続成長をさせることも可能である。

以下本発明の一実施例について説明する。

<実施例1>

第2図は本発明の一実施例を示す。タテ型抵抗加熱炉(図は省略してある。)中に設置された反応管23の内部にBi-Ga液21を入れた石英るつぼ22をおいた。雰囲気ガスとして精製 N_2 ガスを用いた石英製の基板ホルダ24によつて基板25を支えてある。まず基板25を溶液21中に浸し、炉によつて全体を1100℃に加熱した状態で雰囲気ガス中に10%相当の NH_3 を加えた。この状態で約10分保持した後、基板ホルダ24を毎分0.5mmの速さで引き上げたところ、基板表面に厚さ10μm程度のGa₂N結晶26が均一にエピタキシャル成長した。

<実施例2>

実施例1の方法において、第3図のように基板25の表面とBi-Ga液21の表面の角度を135°としたところ、エピタキシャル成長Ga₂N層26の厚さは、20μm近いものが得られた。基板表

面とBi-Ga液表面の角度は実施例1の90°場合より大きくとつた方が、厚いGa₂N結晶が得られ有利であり、特に135°の場合が最も良い結果が得られた。

<実施例3>

第1図において、Bi-Ga液3を入れたるつぼ2をカーボン製とし、外部から高周波加熱を行つてGa₂Nのエピタキシャル成長を行うことができた。このときは、成長後の熱履歴を改善することができ、結晶性のよいものが得られた。

以上のように本発明は、これまで十分な成功をおさめていなかったGa₂Nの液相成長を可能とする新規な方法を提供するもので、ビスマス-ガリウム溶媒の表面での NH_3 との反応でGa₂Nを基板表面で成長させ、かつ基板の移動をさせることにより、一定の条件でGa₂N成長を行なえるとともに、全面に均一なエピタキシャル成長が可能であり、また装置としては、気相成長より簡易で、しかも反応性の強いHClなどのガスを使用しないですむなどの利点がある。

4. 図面の簡単な説明

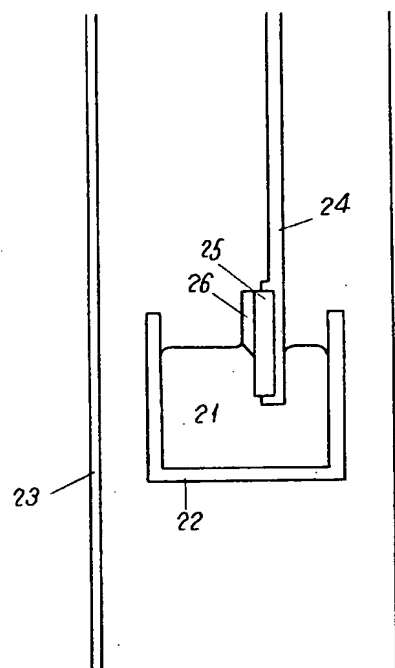
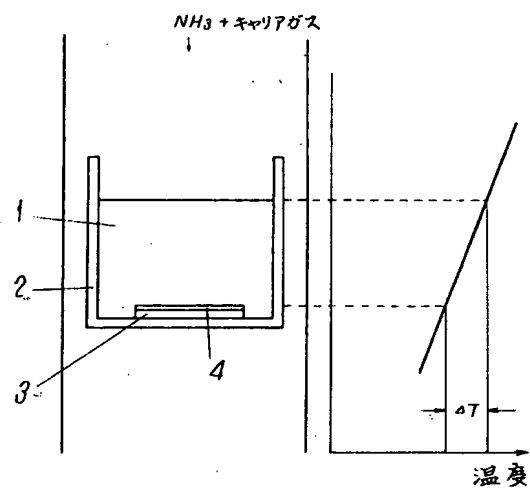
第1図は温度勾配によるGa₂N液相成長方法を示す模式図、第2図および第3図は本発明の窒化ガリウム成長方法を示す模式図である。

1. 21 ビスマス-ガリウム溶媒、24 ウェハ-ホルダ、3. 25 基板、4. 26 エピタキシャル成長結晶。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 2 図

第 1 図



第 3 図

